

**CASTING MOLD MATERIAL FOR CASTING HIGH MELTING POINT METAL**

**Publication number:** JP4317461

**Publication date:** 1992-11-09

**Inventor:** IWASAKI MASAYOSHI; OKAMOTO TOSHIHARU;  
AYUSAWA NOBUO; MAEDA TAKASHI; TSUNOMURA  
HISANORI

**Applicant:** KOBELCO KAKEN KK; SHINAGAWA REFRACTORIES  
CO

**Classification:**

**- international:** *B22C1/00; C04B35/14; C04B35/16; G06F13/00;*  
*B22C1/00; C04B35/14; C04B35/16; G06F13/00; (IPC1-*  
*7): B22C1/00; C04B35/14; C04B35/16; G06F13/00*

**- European:**

**Application number:** JP19910078796 19910411

**Priority number(s):** JP19910078796 19910411

Report a data error here

**Abstract of JP4317461**

**PURPOSE:**To provide a casting mold material suitable for casting a high m.p. and high activity metal such as Ti. **CONSTITUTION:**This casting mold material for casting a high m.p. metal contains 100 pts.wt. powdery mixture of 60-80wt.% silica with 10-20wt.% zircon and/or zirconia, 5-8wt.% magnesia, 8-12wt.% ammonium prim. phosphate and 0.1-2wt.% org. acid, 4.5-8 pts.wt. silica sol and 1.5-3 pts.wt. zirconia sol and gives a casting mold having satisfactory chemical stability to a high activity metal such as Ti, dimensional conformity, work efficiency, operability and a fine casting surface.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-317461

(43) 公開日 平成4年(1992)11月9日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号    | 庁内整理番号    | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|---------|-----------|-----|--------|
| C 0 4 B 35/16             |         | B 8924-4G |     |        |
| B 2 2 C 1/00              |         | A 8315-4E |     |        |
| C 0 4 B 35/14             |         | 8924-4G   |     |        |
| G 0 6 F 13/00             | 3 5 1 E | 7368-5B   |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 5 頁)

|           |                 |          |  |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平3-78796      | (71) 出願人 | 000130259<br>株式会社コベルコ科研<br>兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目2番8号 |
| (22) 出願日  | 平成3年(1991)4月11日 | (71) 出願人 | 000001971<br>品川白煉瓦株式会社<br>東京都千代田区大手町2丁目2番1号    |
|           |                 | (72) 発明者 | 岩崎 全良<br>兵庫県三木市緑が丘町東3-6-18                     |
|           |                 | (72) 発明者 | 岡本 敏春<br>兵庫県明石市大久保町山手台3-67-4                   |
|           |                 | (72) 発明者 | 鮎澤 信夫<br>岡山県岡山市可知5-6-25                        |
|           |                 | (74) 代理人 | 弁理士 重野 剛                                       |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高融点金属鑄造用鑄型材

(57) 【要約】

【目的】 Ti 等の高融点、高活性金属の鑄造に好適な鑄型材を提供する。

【構成】 珪石60～80重量%、ジルコン及び／又はジルコニア10～20%、マグネシア5～8%、第一リン酸アンモニウム8～12%及び有機酸0.1～2%を混合してなる混合粉末100部と、シリカゾル4.5～8部と、ジルコニアゾル1.5～3部とを含む高融点金属鑄造用鑄型材。

【効果】 Ti 等の高活性金属に対する化学的安定性、寸法適合性、作業性、操作性及び鑄肌性の良好な鑄型が提供される。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 珪石60～80重量%、ジルコン及び／又はジルコニア10～20重量%、マグネシア5～8重量%及び第一リン酸アンモニウム8～12重量%を混合してなる混合粉末100重量部と、シリカゾル4.5～8重量部と、ジルコニアゾル1.5～3重量部とを含むことを特徴とする高融点金属製造用鋳型材。

【請求項2】 前記混合粉末が有機酸2重量%以下を含有することを特徴とする請求項1に記載の高融点金属製造用鋳型材。

【請求項3】 前記混合粉末中の珪石及びマグネシアは粒径300μm以下の粉体であり、ジルコン及び／又はジルコニアは粒径45μm以下の粉体であることを特徴とする請求項1又は2に記載の高融点金属製造用鋳型材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高融点金属製造用鋳型材に関し、特にチタン（Ti）などの活性金属やそれらの合金の製造を行うに好適な鋳型材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 Tiは融点1670℃、比重4.51の軽金属であり、特に合金元素を添加しないままでも他の金属材料に比べて大きな延性を有し、鋼や強力アルミニウム合金に匹敵する強度を有する上に、各種化学薬品に対して安定で特に酸化性の酸に対しては優れた耐食性を示す等、様々な特徴を備えた金属である。このため、純Ti或いはこれに更に合金元素を添加して特性を改善したTi系合金は、近年航空宇宙用金属材料、化学工業材料、耐食材バルブ治具材料、生体用又は歯科用材料等として、種々の分野でその利用法が研究されている。ところで、Tiの利用にあたり、Tiは高融点であること及び高温下における活性が高く反応性に富むことから、製造に際して鋳型材による汚染、精密製造の困難性等が問題となる。

【0003】 従来、鋳型材として、マグネシアを主体としたもの、例えば、酸化マグネシウム及び酸化ジルコニウムに硫酸マグネシウム又は塩化マグネシウムの結合剤を添加した鋳型材（特公昭60-45974号公報）、又は、マグネシア、ジルコン、アルミナの骨材にアルカリ金属又はアルカリ土金属のカルボン酸塩を添加した鋳型材（特開昭63-33141号公報）といったマグネシアセメント系鋳型材が提案されている。

【0004】 更に、リン酸塩系の鋳型材として、20～80重量部のリン酸塩系鋳型材と80～20重量部のジルコン粉末からなる鋳型材、具体的には、リン酸塩系鋳型材としてケイ砂、硬化促進剤、リン酸塩及びリン酸塩硬化剤（コロイダルシリカを含まず）からなる鋳型材（特開昭57-68245号公報）が公知である。また、珪酸ジルコニウム、溶融石英、シリカ、第一リン酸

2

アンモニウム及び酸化マグネシウムをコロイダルシリカで混練してなる、成形時の硬化膨張が大きく、加熱膨張が殆どない精密製造用の鋳型材（特公昭60-44061号公報）が公知である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来の鋳型材のうち、マグネシアを主体としたマグネシアセメント系鋳型材は混練後、乾燥、焼成されるが、乾燥時、焼成時ともに収縮するので、鋳型に亀裂を生じ易く、また、溶融金属の凝固収縮を補償することが困難で精密製造の用途には不適當である。更に、マグネシアセメントは凝固時間が長く作業性に劣る。

【0006】 また、リン酸塩系鋳型材とジルコン粉末からなる鋳型材は、プラチナ、金、銀等の装身具類の製造を主体としたものであり、溶融金属の凝固収縮を補償することは考慮されておらず、歯科等の精密製造には不適當である。しかも、該鋳型材には珪石を含有するため、活性金属であるTi溶湯との反応は避けられず、鋳造物の鋳肌荒れ、汚染を生ずるという欠点がある。珪酸ジルコニウム、溶融石英、シリカ等よりなるリン酸塩系鋳型材は、耐熱性が高いのでニッケル、クロム、コバルト合金などの融点の高い合金の製造に用い得ることが開示されているが、該鋳型材は活性な二酸化珪素をも含む活性金属であるTi溶湯との反応が避けられず、鋳造物の鋳肌荒れ、汚染を生ずるという欠点がある。

【0007】 本発明は上記従来の問題点を解決し、高融点金属製造物の鋳肌荒れ、汚染を防止すると共に、溶融金属の凝固収縮を補償することができ、歯科等の精密製造に適合できる鋳型材を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】 請求項1の高融点金属製造用鋳型材は、珪石60～80重量%、ジルコン及び／又はジルコニア10～20重量%、マグネシア5～8重量%及び第一リン酸アンモニウム8～12重量%を混合してなる混合粉末100重量部と、シリカゾル4.5～8重量部と、ジルコニアゾル1.5～3重量部とを含むことを特徴とする。

【0009】 請求項2の高融点金属製造用鋳型材は、請求項1の高融点金属製造用鋳型材において、前記混合粉末が有機酸2重量%以下を含有することを特徴とする。

【0010】 請求項3の高融点金属製造用鋳型材は、請求項1又は2の高融点金属製造用鋳型材において、前記混合粉末中の珪石及びマグネシアは粒径300μm以下の粉体であり、ジルコン及び／又はジルコニアは粒径45μm以下の粉体であることを特徴とする。

【0011】 以下に本発明を詳細に説明する。本発明の高融点金属製造用鋳型材の主成分である珪石としては、クリストバライト又は石英を用いることができ、その混合粉末中の混合割合は60～80重量%である。珪石の混合割合が60重量%未満では加熱時の膨張性が少な

く、Ti金属の凝固収縮を補うことができなくなる。また、混合割合が80重量%を超えると鋳型材の加熱膨張性が大きくなり過ぎる。また、珪石は、粒径300 $\mu$ m以下の粉体であることが好ましい。珪石の粒径が300 $\mu$ mを超えると、鋳型材の緻密性は低下し、又、鋳型材表面に依存する粗い珪石粒の溶融Ti金属との反応により表面組織が脆弱化して、鋳造物の鋳肌が荒れるという問題を生じることから好ましくない。

【0012】ジルコン、ジルコニアは、加熱時の異常膨張がなく、Ti金属との反応抵抗性が高いという特性を有するために、それらが珪石粒間を充填する組織を形成することは珪石と溶融Ti金属との反応を抑制する効果を奏する。又、これら成分の内、ジルコニアに関してはさらにジルコニアゾルを添加すると、ジルコニア固形分の粒度はきわめて微細であり、珪石粒表面を被覆する状態となるために珪石と溶融Tiとの反応抑制効果が向上し、鋳造物の鋳肌精度は一層向上する。

【0013】このようなジルコン及び／又はジルコニアを粉末として混合する場合の混合割合は10～20重量%である。この混合割合が10重量%未満では、珪石と溶融Ti金属との反応を抑制する効果が低く、20重量%を超えると、珪石と溶融Ti金属との反応を抑制する効果は十分であるが、反面、全体の膨張量が低下する。また、ジルコン及び／又はジルコニアは、珪石によるTi酸化の抑制及び鋳肌精度向上を目的として添加するために、その粒度は細粒化の方向であることが好ましく、粒径45 $\mu$ m以下、特に10 $\mu$ m以下であることが望ましい。なお、ジルコニアはCaO、MgO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等で安定化又は半安定化されたものを用いるのが好ましい。

【0014】ジルコニアゾルは、一般に、カルボシル基(—COOH)、アミド基(—COONH<sub>2</sub>)、ヒドロキシル基(—OH)、メチロール基(—CONHCH<sub>2</sub>OH)等の官能基を有する化合物又はジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマーで、反応性に富みポリマーの交叉結合剤(—O—Zr)の安定な構造を有するものである。市販品としては、ジルコニア含有量が30～100重量%程度のものがある。ジルコニアゾルの添加量は固形分として前記混合粉末100重量部に対して、1.5～3重量部とする。この添加量が1.5重量部未満では、珪石粒を被覆するには不十分となるために、珪石によるTi酸化の抑制及び鋳肌精度向上などの効果が低下する。3重量部を超えると前記効果の点では良好であるが、鋳型材の流動性が低下するために作業性がやや悪くなること及び鋳型材としての膨張量低下の原因となるために好ましくない。

【0015】マグネシア及び第一リン酸アンモニウムの混合割合が80重量%を超えると、硬化性が低下して硬化に長時間を要すると共に加熱後の鋳型材の強度が低下する。逆に、マグネシアの混合割合が8重量%を超えたり、第一リン酸アンモニウムの混合割合が12重量%を超えると、加熱後の鋳型材の強度が大きくなり過ぎて鋳造品の取り出し作業が困難となる。

【0016】なお、マグネシアは粒径300 $\mu$ m以下の粒体であることが好ましい。マグネシアの粒径が300 $\mu$ mを超えると、第一リン酸アンモニウムとの反応が低下することにより結合材としての効果が低下するために緻密性が失われること、及び鋳型への凝固膨張性付与の効果が低下することから好ましくない。また、マグネシアとしては、焼結マグネシアまたは電融マグネシアであっても、MgO含有量97重量%以上のものを使用することができるが、とりわけ活性度の低い電融品を用いるのが好ましい。

【0017】本発明において、マグネシア及び第一リン酸アンモニウムは結合剤として鋳型に凝固膨張性を付与するが、この凝固膨張に際して、有機酸等、例えば、カルボン酸、カルボン酸誘導体、多塩基酸性、オキシカルボン酸(又はその塩)等を混合粉末中に2重量%以下、特に0.1～2重量%添加し、溶融金属の凝固収縮を補償することも可能である。

【0018】シリカゾルとしては、市販品、例えば、コロイダルシリカ分散液にシリカ濃度20～40重量%の範囲のものをそのままの濃度で使用するか、若しくは水で希釈して使用することができる。シリカゾルの添加量は固形分として前記混合粉末100重量部に対して、4.5～8重量部とする。この添加量が4.5重量部未満では、添加目的としての強度及び膨張量付与の効果が少なく、8重量部を超えると強度が高まり固くなりすぎるために、鋳造物掘り出し時の作業性が悪くなるために好ましくない。

【0019】本発明の高融点金属鋳造用鋳型材は、前記所定成分を混合して得られる混合粉末に、所定量のシリカゾル及びジルコニアゾルを添加混練することにより容易に調製することができる。

【0020】しかして、本発明の高融点金属鋳造用鋳型材は、常法に従って、容易に成形、焼成して鋳型形状とすることができ、Ti等の高融点金属又は合金の鋳造用の鋳型として用いることができる。

【0021】

【実施例】以下に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

#### 実施例1

珪石70重量%、ジルコン13重量%、マグネシア6重量%、第一リン酸アンモニウム10重量%及びクエン酸1重量%の混合粉末150gに対し、固形分30重量%のシリカゾル33g、固形分30重量%のジルコニアゾ

ル8gを加え、約30秒間真空練和した。この鋳型材を用いて常法に従い製作した歯科全部床の寒天印象に流し、約1分間加振器上にて振動を加えたのち放置固化せしめた。固化後、この副模型を取り出し、約100~150℃で1時間乾燥した後、ワックスパスを施し、常法に従いワックスアップを行った。次いで、上記鋳型材600gに対し、固形分30%のシリカゾルを132g及び固形分30%のジルコニアゾルを48g添加した後、真空練和を約30秒行なった。これを専用リングの中に設置した、先に製造したワックスアップ済副模型の周囲に流し込んだ後、加振器にて振動を加え流し込みを完成した。約10時間後、固化した鋳型を取り出し、加熱炉にて焼成した。加熱条件は300℃まで毎分5℃の速度で昇温した後、300℃にて20分係留した。その後800℃まで毎分5℃の速度で昇温後、800℃にて30分保持した。その後、1200℃まで毎分5℃の速度で昇温後、1200℃にて30分保持した。以後、炉内に放置し、加熱電源を遮断し、自然放冷した。室温まで冷却された当鋳型をアルゴンアーク溶解方式・水平回転型の遠心鋳造機にセットし、純チタンの鋳造を行った。

【0022】まず、溶解室内の空気を約0.1torrまで排気後、アルゴンガスを260torrになるまで封入した。その後、φ30mm×130mmの純チタン(約41g)を、タングステン電極とグラフアイトルツボを用いて、250Aの直流電流を68秒間流してアーク溶解した後、3000rpmで回転している、先に製作した当該鋳型の中に流入せしめて、純チタン金部床の鋳造作業を終了した。

【0023】この後、当鋳型を取り出し、外観を良く観察した後、石膏鉗子を用いて鋳型を碎き、金属床を取り出した。この際、鋳型の強度は特に強過ぎることなく、容易に鋳物を取り出すことができた。従って、特別に強い力を加えていないため、鋳物の変形する恐れは全くなかった。また、この鋳型は、3000rpmで回転したとき及びチタン溶湯の流入時に加わる遠心力、衝撃力に十分耐える強度を有しているため、ヒビ割れ等を発生することなく、従って、得られたチタン鋳物にバリを生ずることはなかった。鋳造されたチタン鋳物の表面は、黒みがかっているが強固な焼き付きはなく、サンドブラストを施すことにより、美麗な表面肌の歯科用チタン全部床を得ることができた。その後、スプルーを切断し、常法に従い研磨仕上げを実施した後、模型に当てがい寸法の不整を検査した結果、十分満足し得る適合状況であった。これは、当鋳型材が、その固化時及び加熱焼成時に適当な膨張、収縮を行う特性を保有しているためと考えられる。

#### 【0024】実施例2

珪石65重量%、ジルコン9重量%、ジルコニア8重量%、マグネシア7重量%及び第一リン酸アンモニウム11重量%の混合粉末150gに対し、固形分30重量%のシリカゾル36g、固形分30重量%のジルコニアゾル12gを加え、約30秒間真空練和した。この鋳型材を常法に従い製作した歯科全部床の寒天印象に流し、約1分間加振器上にて振動を加えたのち放置固化せしめた。固化後、この副模型を取り出し、約100~150℃で1時間乾燥した後、ワックスパスを施し常法に従いワックスアップを行った。次いで、上記鋳型材600gに対し、固形分30重量%のシリカゾルを144g及び固形分30重量%のジルコニアゾル48gを添加した後、真空練和を30秒行なった。これを専用リングの中に設置した、前記ワックスアップ済副模型の周囲に流し込んだ後、加振器にて振動を加え流し込みを完成した。以後、実施例1と同じ条件で乾燥、加熱し、純チタン金部床の鋳造作業を行った。

【0025】この後、当鋳型を取り出し、外観を良く観察したのち石膏鉗子を用いて鋳型を碎き、金属床を取り出した。この際、鋳型の強度は特に強過ぎることなく、容易に鋳物を取り出すことができた。従って、特別に強い力を加えていないため、鋳物の変形する恐れは全くなかった。また、この鋳型は、3000rpmで回転したとき及びチタン溶湯の流入時に加わる遠心力、衝撃力に十分耐える強度を有しているため、ヒビ割れ等を発生することなく、従って、得られたチタン鋳物にバリを生ずることはなかった。鋳造されたチタン鋳物の表面は、黒みがかっているが強固な焼き付きはなく、サンドブラストを施すことにより、美麗な表面肌の歯科用チタン全部床を得ることができた。その後、スプルーを切断し、常法に従い研磨仕上げを実施した後、模型に当てがい寸法の不整を検査した結果、十分満足し得る適合状況であった。これは、当鋳型材が、その固化時及び加熱焼成時に適当な膨張、収縮を行う特性を保有しているためと考えられる。

#### 【0026】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の高融点金属鋳造用鋳型材は、Ti又はTi合金の如き、高融点金属を鋳造するために有効な鋳型材であり、本発明の高融点金属鋳造用鋳型材によれば、Ti等の高活性金属に対する化学的安定性、寸法適合性、作業性、操作性及び鋳肌性の良好な鋳型が提供される。

【0027】請求項2及び3の高融点金属鋳造用鋳型材によれば、より一層優れた効果が奏される。

(5)

特開平4-317461

フロントページの続き

(72)発明者 前田 尚  
岡山県備前市伊部23

(72)発明者 角村 尚紀  
岡山県岡山市白石194-1